

## EFFECTO DE LA EXTRUSION ANGULAR EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL Ti REFORZADO CON PARTICULAS DE ITRIA

G. Salmi, A. Muñoz, M. M. Monge, T. Leguey y R. Pareja

Departamento de Física. Universidad Carlos III de Madrid  
Avda. de la Universidad 30. 28911 Leganés, España  
E-mail: gsalmi@fis.uc3m.es

### RESUMEN

Se ha investigado la mejora de las propiedades mecánicas del Ti reforzado con una dispersión de partículas de  $Y_2O_3$ . Se han preparado muestras de Ti y Ti-0,6wt% $Y_2O_3$  mediante sinterizado seguido de HIP. Los materiales se han sometido a extrusión angular con sección constante (ECAP) con el fin de refinar su microestructura y mejorar sus propiedades mecánicas. Se han estudiado la microestructura mediante microscopía óptica y electrónica y el comportamiento mecánico a partir de ensayos de tracción entre 295 y 773 K. La extrusión angular induce una mejora cualitativa de las propiedades mecánicas del Ti-0,6 $Y_2O_3$ . Este material, que es completamente frágil a  $T \leq 473$  K, adquiere una buena ductilidad a esta temperatura después de la 1ª pasada de ECAP. Cuando el material se somete a 4 pasadas, puede adquirir a 373 K resistencias mecánicas de 986 MPa y alcanzar deformaciones de fractura del orden del 23 %.

### ABSTRACT

Ti and Ti-0.6wt% $Y_2O_3$  were produced by sintering and subsequent hot isostatic pressing (HIP). Samples of these materials were processed by equal channel angular pressing (ECAP) to induce their microstructural refinement and improvement of their mechanical properties. The microstructural characteristics and the mechanical behavior of these materials have been investigated using techniques of microscopy, and tensile tests in the temperature range 295 – 773 K. The ECAP treatment induces a qualitative improvement of the mechanical properties of P/M Ti-0.6wt% $Y_2O_3$ . This material in as-HIP condition is completely brittle at  $T \leq 473$  K but becomes ductile at this temperature after a single ECAP pass. After being processed by 4 passes via route B<sub>A</sub> the material can attain a tensile strength as high as 986 MPa with a fracture strain of 23 %.

**PALABRAS CLAVE:** Titanio reforzado, pulvimetalurgia, ECAP

### 1. INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones de tipo  $\alpha$  se comportan muy bien a bajas temperaturas en virtud del endurecimiento inducido por impurezas en solución. Sin embargo, por encima de 300 K, al ser el mecanismo de endurecimiento de naturaleza microestructural y al tener una microestructura poco estable, su resistencia mecánica no es buena. La vía más prometedora para el desarrollo de una aleación tipo  $\alpha$  operativa a altas temperaturas es su endurecimiento o refuerzo mediante precipitados y partículas dispersas que además contribuyen a estabilizar la microestructura [1, 2]. Se ha demostrado, en el caso de material producido por fusión en horno de arco, que una dispersión de partículas finas de  $Y_2O_3$  puede mejorar la resistencia mecánica del Ti manteniendo su ductilidad [2]. Sin embargo, esta técnica no parece que sea aplicable a escala comercial. Existen aleaciones comerciales de Ti reforzadas con TiC y TiB producidas por técnicas de pulvimetalurgia (P/M) que se comportan aceptablemente a altas temperaturas pero, sin embargo, son poco dúctiles. La baja ductilidad y resistencia mecánica de estos materiales, inherentes a la

técnica de preparación, podrían mejorarse procesando el material mediante extrusión angular de sección constante denominada ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*).

El presente trabajo tiene como objetivo investigar las posibilidades de mejorar las propiedades mecánicas del Ti P/M reforzado con una dispersión de partículas de  $Y_2O_3$  mediante su tratamiento por ECAP. El interés que tiene el desarrollo de este material no es sólo por la posible mejora de las propiedades mecánicas del Ti P/M, sino también porque se ha constatado que la dispersión de 0,6 wt %  $Y_2O_3$  mejora notablemente la resistencia del Ti a la oxidación [3].

### 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Muestras de Ti con 0,6 wt% de  $Y_2O_3$  en forma de partículas dispersas se han preparado por pulvimetalurgia, partiendo de polvo de Ti no esférico de 98,7 % de pureza con tamaño de partícula inferior a 45  $\mu m$ , y de polvo nanométrico de  $Y_2O_3$ , 99,5 % puro, con tamaños de partícula inferiores a 30 nm. La dispersión

se ha llevado a cabo en una mezcladora Turbular®, con un tiempo de mezclado 5h.

El polvo procesado, se introdujo en moldes de silicona, que se compactaron isostáticamente en frío (CIP) aplicando una presión de 250 MPa durante 2 min. Tras el CIP, las muestras se sinterizaron en vacío ( $\sim 10^{-3}$  Pa), utilizándose diferentes condiciones de sinterizado. Se encontró que la sinterización a 1598 K durante 16 h proporcionaba muestras con porosidad cerrada adecuadas para un tratamiento adicional de HIP (*hot isostatic pressing*). Este se realizó a 1648 K en una atmósfera de Ar a una presión 193 MPa de presión durante 2 h. También se consolidaron muestras de Ti sin  $Y_2O_3$  en las mismas condiciones, como referencia.

Para los experimentos de ECAP se prepararon, a partir de las muestras del HIP, probetas cilíndricas de dimensiones 8,0 mm  $\varnothing$  X ~70 mm. Previamente a los tratamientos ECAP, las probetas se sometieron a un tratamiento de relajación de tensiones de 2 h a 773 K en vacío. El procesamiento ECAP se realizó pasando las muestras a 847 K a través de dos canales de 8 mm  $\varnothing$  con un ángulo de intersección de 105°. La deformación efectiva teórica producida por este canal sobre la probeta en cada pasada es de  $\epsilon \approx 0,89$ . La velocidad de extrusión fue de 5 o 90 mm/min. Se aplicaron a las probetas entre 1 y 4 pasadas, girándolas entre dos pasadas consecutivas respecto su eje longitudinal: 0° (ruta A), 180° (ruta C), +90° y -90°, alternativamente (ruta B<sub>A</sub>) y +90° (ruta B<sub>C</sub>).

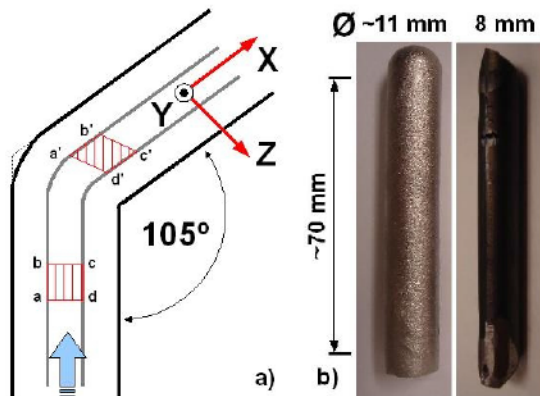


Figura 1. a) Dispositivo y orientaciones del ECAP. b) Probetas antes y después de ser procesadas por ECAP. c) Probetas de tracción.

Tras cada tratamiento se realizaron medidas de densidad y módulo elástico, y se analizaron las correspondientes microestructuras de las muestras mediante microscopía óptica y electrónica (SEM y TEM). El efecto del ECAP en las propiedades mecánicas se investigó mediante ensayos de tracción hasta fractura en el intervalo de temperatura de 295 a 773 K. Para estos experimentos se

usaron muestras planas con 20 mm de longitud calibrada y ~1 mm de espesor, que fueron cortadas de las probetas por electroerosión en plano XZ definido en la fig. 1.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Microestructura

El material sinterizado a 1598 K durante 16 h no presenta porosidad abierta, y su estructura es equiaxial con un tamaño medio de 50  $\mu$ m (fig. 2a). Tras el HIP, el material se densifica aún más y la morfología de los granos se transforma en acicular con una relación longitud/anchura de 5:1, siendo la longitud típica de ~150  $\mu$ m (fig. 2b). En la tabla 1 se recogen los resultados de las medidas de densidad, módulo elástico y tamaño de grano.

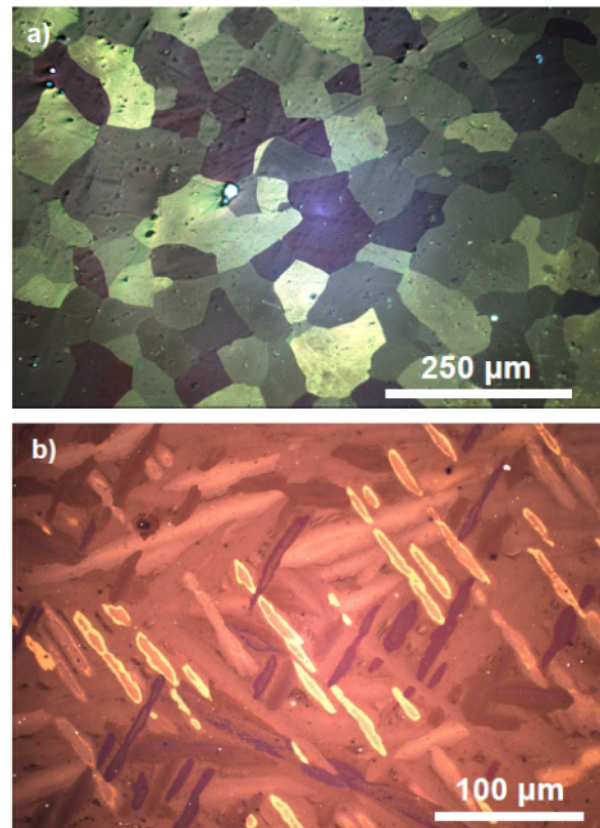


Figura 2. Micrografías de Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a) después del sinterizado a 1548 K durante 16 h, b) después del HIP a 1648 K y 193 MPa.

Tabla 1: Densidades y tamaño de grano antes y después del procesado por ECAP

Muestra	Módulo de Young (GPa)	Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	Tamaño de grano
Ti as HIP	119	4,47 (99 %)	
Ti-0,6Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as HIP	128	4,41 (98 %)	148 $\mu$ m / 30 $\mu$ m
1 Pasada	135	4,46 (99 %)	*
2 pasadas	131	4,49 (99,6 %)	95 % < 1 $\mu$ m
4 pasadas	128	4,51 (100%)	98 % < 1 $\mu$ m



Las micrografías revelan que el tratamiento ECAP causa, desde la primera pasada, una elongación de los granos en la dirección de la cizalladura, y su fragmentación, como se aprecia en las figuras 3a y b. Después de 4 pasadas la microestructura observada en plano XZ presenta áreas con colonias de granos equiaxiales recrystalizados de tamaño inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ , separadas por largas bandas que aparentemente contienen una subestructura de subgranos según se muestra en la fig. 4a. Estas bandas compuestas de subgranos no son evidentes cuando se observa la microestructura en el plano normal a la dirección de extrusión, plano YZ, y en el plano XY (fig. 4b y c).

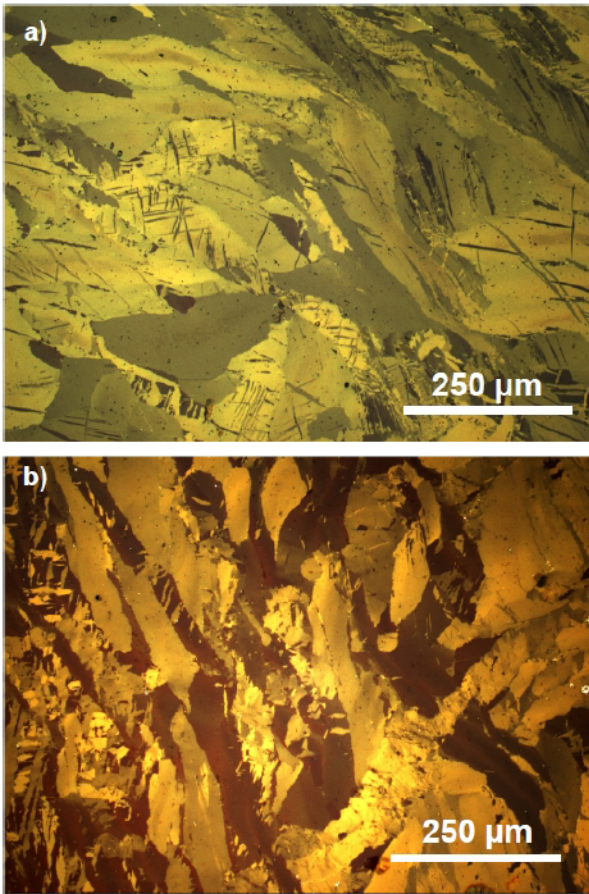


Figura 3. Microestructura del Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras 1 pasada por ECAP en los planos a) XY y b) YZ

Las figuras 5a y b muestran las microestructuras de muestras con 2 y 4 pasadas de ECAP mediante la ruta B<sub>c</sub> observadas por TEM. La 2ª pasada causa un refinamiento de grano que hace que 95 % de los granos observados en las micrografías tengan tamaños inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ . Después de la 4ª pasada, el 98 % de los granos observados tienen tamaños inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ , siendo el tamaño medio del orden de  $0,5\ \mu\text{m}$ . Las observaciones de TEM no revelan una distribución homogénea de partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las muestras, sino una distribución bastante heterogénea de aglomerados de partículas de tamaños de inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ , y de partículas muy finas que sólo se observan ocasionalmente en algunas áreas de las muestras

analizadas. La presencia de una alta densidad de dislocaciones en estas áreas impide la adecuada observación de estas partículas nanométricas.

### 3.2. Propiedades mecánicas

El efecto de 1 pasada de ECAP en las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  de las muestras de Ti sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pone manifiesto en la fig. 6. El material es frágil a  $T \leq 473\ \text{K}$  pero tras la 1ª pasada de ECAP adquiere ductilidad a  $473\ \text{K}$ . A esta temperatura las muestras se rompen con una deformación total de  $\epsilon \approx 25\ %$  sin mostrar entalla. En ambos casos las muestras a temperatura ambiente son frágiles.

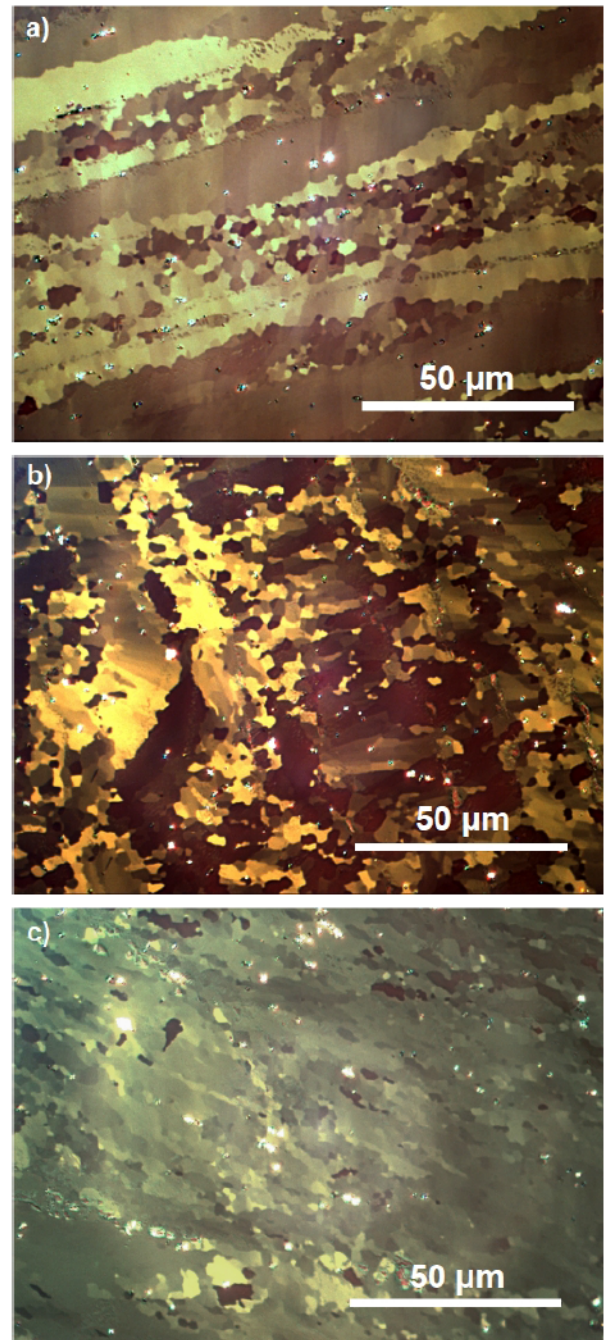


Figura 4. Microestructura del Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras 4 pasadas por ECAP en los planos a) XZ, b) YZ y c) XY



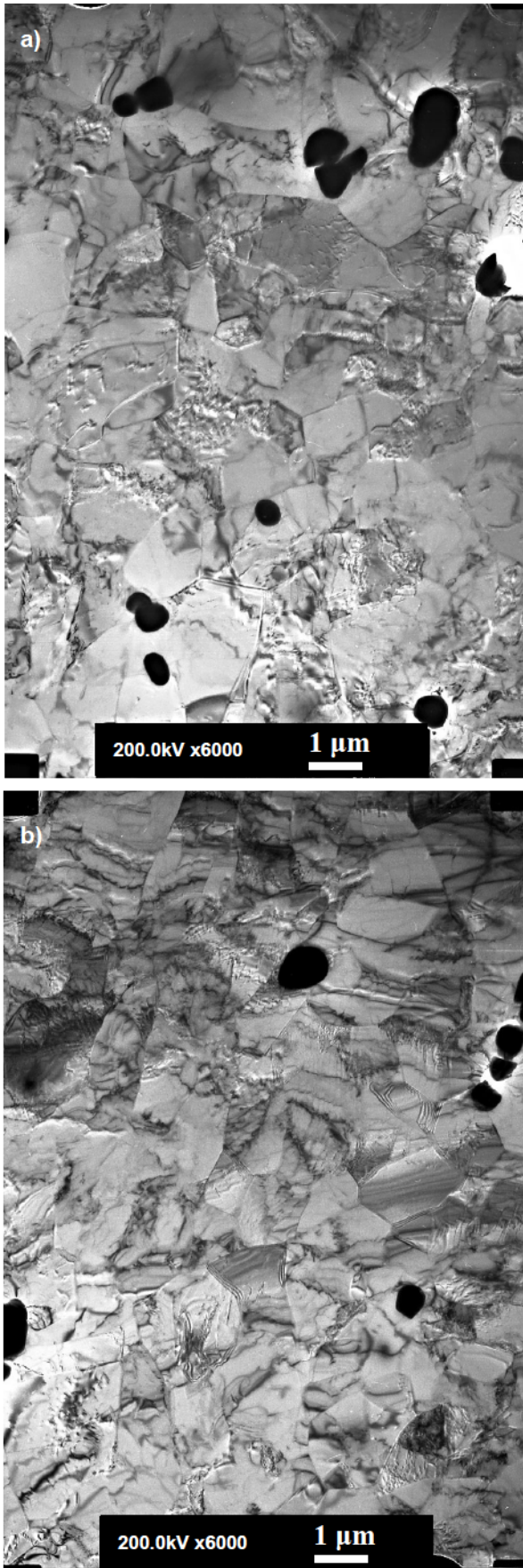


Figura 5. Micrografías de TEM del Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del procesado por ECAP (ruta B<sub>C</sub>). a) 2 pasadas, b) 4 pasadas

El Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de ser procesado por ECAP muestra unas características  $\sigma$ - $\epsilon$  similares a la del material sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Después de la 1ª pasada de ECAP las propiedades mecánicas son similares a las del Ti sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, salvo a T=773 K donde la resistencia mecánica (UTS) es 270 MPa frente a 160 MPa para Ti sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la fig. 7a se muestra el efecto de 4 pasadas de ECAP en las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las distintas rutas. Para una temperatura de ensayo dada inferior a 473K la resistencia mecánica es prácticamente la misma para las rutas A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>. La correspondiente resistencia mecánica en el caso de la ruta C es algo menor, salvo a 773 K en que es la misma para las cuatro rutas. La ruta parece tener efecto sobre la ductilidad para temperaturas inferiores a 573 K, siendo las muestras deformadas mediante la ruta B<sub>A</sub> las que muestran mejor ductilidad a bajas temperaturas. Es importante destacar que a temperaturas de ensayo inferiores a 773 K las probetas se rompen prácticamente sin entalla. A 773 K la fractura aparece tras alcanzar elongaciones de al menos ~ 50%, siendo la tensión ultima de ~150 MPa independientemente de la ruta (fig. 7b).

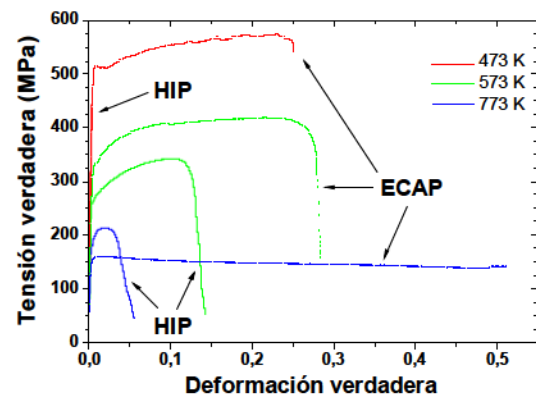


Figura 6. Efecto de la temperatura de ensayo sobre las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  del Ti sin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as HIP y tras una pasada por ECAP

### 3.3 Fractografía

El comportamiento frágil del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M a temperatura ambiente es debido a *cleavage* transgranular en los granos grandes que aún quedan después del procesado por ECAP. La fig. 8a muestra este modo de fractura en las largas bandas de subgranos formadas después de la 1ª pasada de ECAP. Hay que observar que en las fronteras entre estas bandas de subgranos, indicadas en la figura, se han formado *dimples* muy pequeños asociados a partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de de las muestras pasadas 4 veces por ECAP, la fractura también está controlada por *cleavage*, a pesar de tener una mayor formación de *dimples* en muchas zonas de la superficie de fractura, según puede apreciarse en la fig. 9a.

A 373 K y cuando las muestras son sometidas al menos a 3 pasadas de ECAP siguiendo las rutas B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>, la

fractura empieza a ser dúctil, controlada por el mecanismo de coalescencia de *microvoids*, es decir por ruptura de *dimples*, ver fig. 10. A 773 K la superficie de fractura en todas las muestras, independiente del número de pasadas, muestra grandes *dimples* irregulares conteniendo otros más pequeños en el interior, tal y como se muestra en las figuras 8b y 9b.

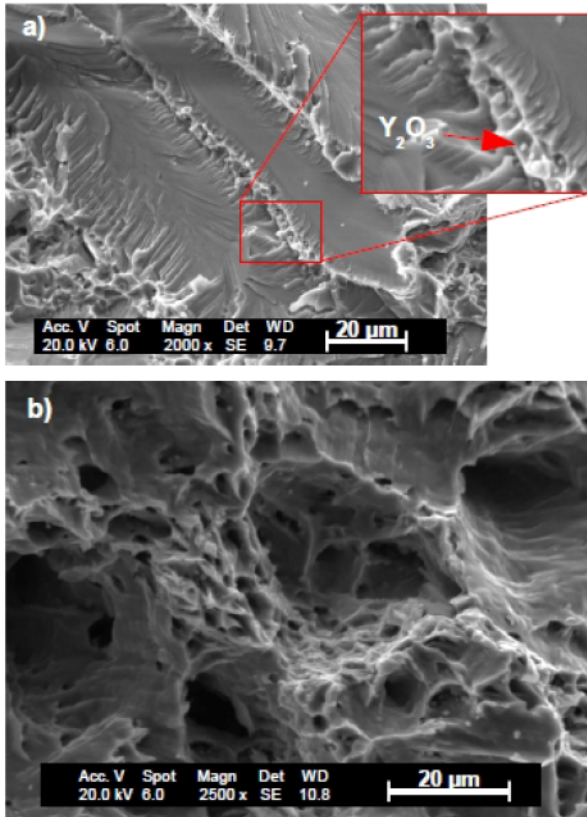


Figura 8. Fractografía por SEM del Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de 1 pasada por ECAP, a) a 293 K y b) 773 K

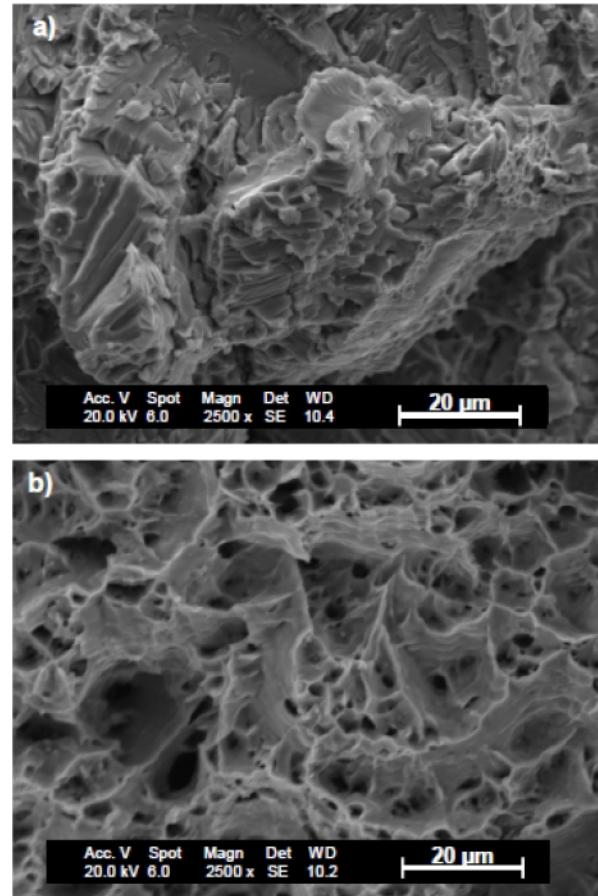


Figura 9. Fractografía por SEM del Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de 4 pasadas por ECAP, a) a 293 K y b) 773 K

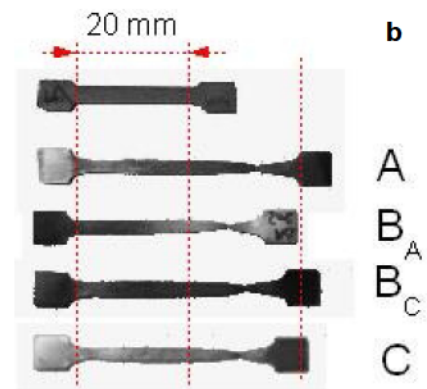
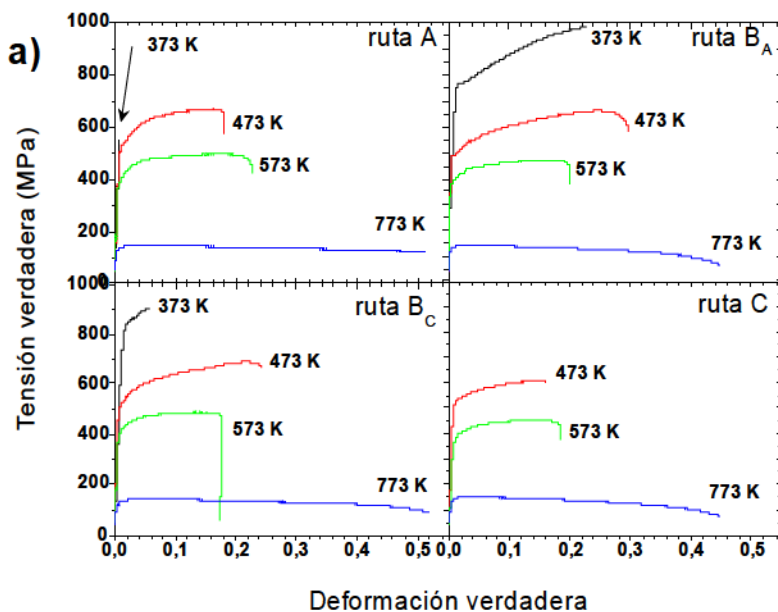


Figura 7. a) Efecto de 4 pasadas de ECAP en las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las distintas rutas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> y C. b) Probetas deformadas a 773 K, tras 4 pasadas por las distintas rutas.



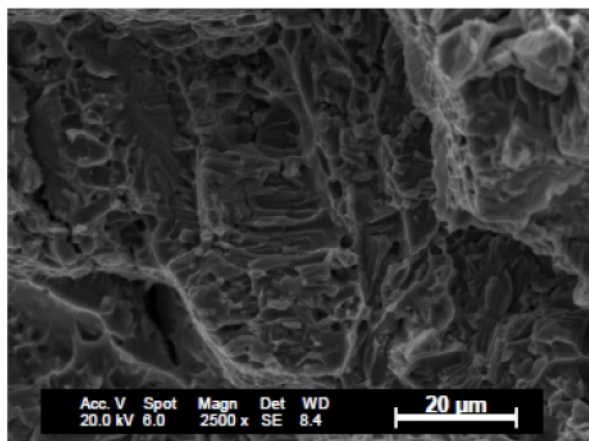


Figura 10. Fractografía por SEM del Ti-0,6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de 3 pasadas por ECAP a 373 K

#### 4. CONCLUSIONES

El procesamiento mediante ECAP a 874 K induce una mejora cualitativa de las propiedades mecánicas de Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M producido por HIP. Este material, que es completamente frágil a temperaturas inferiores a 473 K, adquiere una buena ductilidad a esta temperatura, después de la 1ª pasada de ECAP. Después de 3 pasadas siguiendo las rutas B<sub>A</sub> o B<sub>C</sub> las muestras se hacen dúctiles a 373 K. A esta temperatura, cuando el material se somete a 4 pasadas B<sub>A</sub>, se pueden alcanzar resistencias mecánicas tan altas como 986 MPa, y deformaciones de fractura del orden del 23 %. Esta resistencia mecánica supera ampliamente la del Ti CP o del Ti modificado de cualquier grado, y también la de algunas de sus aleaciones comerciales [4]. Esto, unido a su gran resistencia a la oxidación a altas temperaturas,

hace del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P/M procesado por ECAP un material que puede sustituir con éxito a otras aleaciones de Ti menos resistentes a la oxidación y corrosión en aplicaciones estructurales.

Los análisis de la microestructura demuestran que la mejora de las propiedades mecánicas del Ti-0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es debida al refinamiento de grano y a la dispersión que induce el procesamiento ECAP. Después de 4 pasadas, la eficacia del refinamiento parece ser similar para las rutas A, B<sub>A</sub> y B<sub>C</sub>, y menor para la ruta C.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación del MEC a través del proyecto MAT2004-1819, y por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid mediante el programa ESTRUMAT-CM (MAT/77).

#### REFERENCIAS

- [1] V de Castro, T. Leguey, M. A. Monge, A. Muñoz, R. Pareja and M. Victoria, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 691-695.
- [2] V de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M. A. Monge and R. Pareja, Mat. Sci. Eng. A 422 (2006) 189-197.
- [3] P. Pérez, G. Salmi, M. A. Monge and R. Pareja, Scripta Mater., en prensa.
- [4] M. J. Donachie, Titanium: A Technical Guide, 2<sup>nd</sup> Ed, ASM International (2000).